Beiträge

zur

Kenntniss des Fluoranthens

und seiner Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HENRY LIEPMANN

aus Glasgow.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1879.

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. **R. Fittig** ausgeführt.

Ich ergreife diese Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552714_0160

Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Rud. Fittig, habe ich die weitere Untersuchung des von ihm und Ferd. Gebhard[1] im Steinkohlentheer entdeckten neuen Kohlenwasserstoffs, des Fluoranthens, übernommen.

Ehe ich zu der Beschreibung meiner Versuche schreite, will ich einen kurzen Ueberblick über die Geschichte dieses interessanten Körpers vorausschicken.

Fittig und Gebhard entdeckten das Fluoranthen in einem Material, welches aus der Fabrik der Herren Weiler und Comp. in Ehrenfeld bei Cöln stammte. Dasselbe bestand aus festen schmutzig gelb-grünen Presskuchen, welche als Nebenprodukt bei der Anthracengewinnung erhalten werden und die über 350° siedenden Antheile des Steinkohlentheers enthalten.

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 193, S. 142.

Als die Untersuchungen dieser Chemiker gerade beendigt waren, veröffentlichte Guido Goldschmiedt[1] eine Abhandlung «Ueber das Idryl», in welcher er, neben anderen Kohlenwaserstoffen, einen Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{10}$ beschrieb, welcher identisch mit dem Fluoranthen von Fittig und Gebhard war. Goldschmiedt erhielt denselben aus eingedampften alkoholischen Extracten des «Stupp's». Mit Stupp bezeichnet man die bei der Destillation von Quecksiberbranderzen (Idrialit) unter Luftabschluss entstehende schwarze, weiche, mit Quecksilberkugeln vermischte Masse.

Der neue Kohlenwasserstoff wurde indessen weit eingehender von Fittig und Gebhard studirt, und diese Chemiker waren es auch, welche zuerst durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs eine Säure, die Diphenylenketoncarbonsäure, darstellten, welche wesentlich dazu beitragen sollte, die wichtige Frage nach der Constitution des Fluoranthens und seiner Abkömmlinge zu entscheiden.

Um das Fluoranthen aus den Presskuchen darzustellen, krystallisirten Fittig und Gebhard das Rohmaterial einmal aus Alkohol um, zur Entfernung leicht löslicher und schmieriger Substanzen, und versetzen alsdann die Lösung in Alkohol der so erhaltenen hellgefärbten Krystallmasse mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. So erhielten sie Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe, welche hauptsächlich aus denen des Pyrens und Fluoranthens bestanden. Aus diesem Gemenge haben sie nun den Kohlenwasserstoff in vollkommener Reinheit isolirt.

[1] Ber. d. deut. chem. Ges. XI, S. 2022.

Dies ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da es nöthig ist, nach der Abscheidung der Kohlenwasserstoffe aus den Pikrinsäureverbindungen, dieselben aus Alkohol umzukrystallisiren, wieder in die Pikrinsäüreverbindungen überzuführen und so durch systematische Krystallisation des Kohlenwasserstoffs und seiner Pikrinsäureverbindung das Fluoranthen von dem Pyren und anderen Kohlenwasserstoffen zu trennen.

Ich werde weiter unten eine Methode angeben, durch welche ich leichter und schneller zum Ziel gelangt bin.

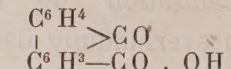
Mit dem so gewonnenen reinen Kohlenwasserstoff stellten Fittig und Gebhard dar: die Fluoranten-Pikrinsäure $C^{15} H^{10} + C^6 H^3 (NO^2)^3 O$ Schmelzpunkt 182 bis 130°; das Dibromfluoranthen $C^{15} H^8 Br^2$ Schmelzpunkt 204 bis 205°; das Trinitrofluoranthen $C^{15} H^7 (NO^2)^3$ Schmelzpunkt über 300°.

Ferner studirten sie das Verhalten des Fluoranthens gegen Oxydationsmittel und fanden, dass es, sowohl auf Zusatz von Chromsäureanhydrid zu seiner Lösung in Eisessig, wie auch beim Kochen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, leicht oxydirt wird und dabei ein Chinon und eine Säure gibt.

Die Säure ist die schon erwähnte Diphenylenketoncarbonsäure, welche aus verdünntem Alkohol in orangerothen schönen langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 191 bis 192° liegt, krystallisirt. Von dieser Säure wurden verschiedene Salze dargestellt, aus deren Studium leicht erkannt wurde, dass sie eine wohlcharakterisirte einbasische Säure sei.

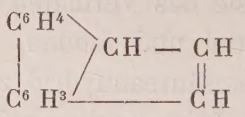
Um ihre Constitution zu erforschen erhitzten Fittig

und Gebhard sie mit Zinkstaub, wobei sie glatt in Fluoren (Diphenylenmethan) überging; beim Erhitzen der Säure für sich indessen entstand Diphenylenketon. Der Name war desshalb vollkommen berechtigt und die Formel:

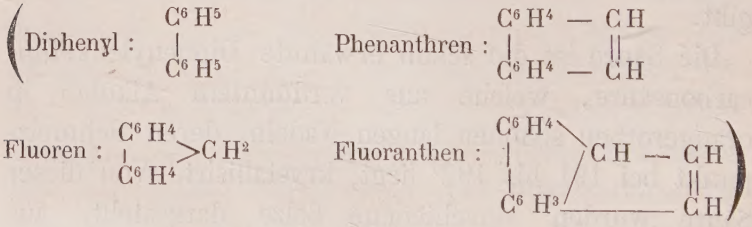


mit grosser Wahrscheinlichkeit dargethan.

Das Fluoranthen hatte aber diese Säure durch Oxydation geliefert und war desshalb durch successive Oxydation und Reduction in Fluoren verwandelt worden. Es war aus diesem Grunde sehr wahrscheinlich, dass das Fluoranthen zum Fluoren in der nämlichen Beziehung steht, wie das Phenanthren zum Diphenyl. Gestützt auf diese Thatsachen stellten genannte Chemiker die folgende Formel für das Fluoranthen auf:



welche in der That alle die Reactionen auf das befriedigendste erklärt.



Vergleicht man damit z. B. die Formel der Diphenylenketoncarbonsäure, so erscheint ihre Bildung als einfache und natürliche Consequenz einer solchen

Constitution, und dass eine so zusammengesetzte Säure Fluoren und Diphenylenketon lieferte, ist sehr leicht verständlich.

Es blieb nach Beendigung dieser Versuche zur vollständigen Kenntniss des Fluoranthens und seiner Derivate die Ermittelung der Stelle übrig, an welcher die Kette CH = CH in den zweiten Benzolrest eingefügt ist.

Dies ist mir nun in sehr glatter Weise gelungen, wie ich im Verlauf dieser Arbeit zeigen werde.

Herr Prof. Fittig hatte noch das Verhalten der Diphenylenketoncarbonsäure gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd studirt und eine neue Säure, die Isodiphensäure, dargestellt, über die er in der genannten Arbeit gleichzeitig berichtet[1]. Ganz analog dem Diphenylenketon, welches beim Eintragen in schmelzendes Kaliumhydroxyd in Phenylbenzoësäure verwandelt wird, geht die Diphenylenketoncarbonsäure auf dieselbe Weise behandelt in Isodiphensäure über:

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!CO}_{\text{Diphenylenketon.}} + KOH = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 - CO.OK \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}}_{\text{Phenylbenzoësaures Kalium.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 - CO.OH \end{matrix}\!>\!CO}_{\text{Diphenylenketoncarbonsäure.}} + 2KOH = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 - CO.OK \\ | \\ C^6H^4 - CO.OK \end{matrix}}_{\text{Isodiphensaures Kalium.}} + H^2O.$$

Das weitere Verhalten dieser neuen Säure gab nun den Schlüssel zur Aufklärung der oben erwähnten Frage, so dass jetzt die Constitution des Fluoranthens nach jeder Richtung hin mit Schärfe bewiesen ist.

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 193, S. 155.

Bei dem Erhitzen der Isodiphensäure mit Kalk wurde sie fast glatt in Diphenylenketon neben einer Spur Diphenyl verwandelt.

Hierdurch war nun die Stellung der einen Carboxylgruppe als die der Orthostellung zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzole bewiesen; über die Stellung des zweiten Carboxyls war noch nichts bekannt. Die Versuche sprachen nicht einmal dagegen, dass beide Carboxyle in einem Benzolrest eingefügt seien.

Der Vollständigkeit halber will ich noch erwähnen, dass in derselben Arbeit die Baryum-, Calcium- und Silber-Salze der Isodiphensäure beschrieben sind und dass die angeführten Analysen genau für die Formel der Säure:

$$C^{12}H^{8} < \begin{matrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

passen.

Darstellung des Fluoranthens.

Die Gewinnung des Fluoranthens aus den festen Presskuchen, wie sie aus der Fabrik geliefert wurden, ist, wie schon erwähnt, nach der früher angegebenen Methode etwas zeitraubend.

Ich habe versucht die wiederholte Darstellung der Pikrinsäureverbindungen dadurch so weit wie möglich zu umgehen, dass ich das Rohmaterial vorher durch Destillation im Vacuum in die für meine Untersuchung am besten geeigneten Fraktionen zerlegte.

Zu diesem Zweck wurden die gewöhnlichen kleinen Laboratoriums-Fraktionirkolben gebraucht, und mit einer gut ziehenden Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung gesetzt. Vermittelst dieser war es möglich, den Druck auf 60 bis 65^{mm} zu reduciren.

Ehe zur Destillation geschritten wurde, hatte ich ermittelt, dass das reine Fluoranthen vom Schmelzpunkte 109° bei einem Druck von 60^{mm} bei 250 bis 251° (bei 30^{mm} bei 217°) ganz constant übergeht. Das reine Pyren indessen vom Schmelzpunkt 147 bis 148° siedete bei einem Druck von 60^{mm} bei 260°.

Aus diesen Zahlen ist leicht ersichtlich, dass eine Druckerniedrigung von 1^{mm} beim Fluoranthen einer Siedepunktsdifferenz von fast genau 1° entspricht. Es bot daher keine Schwierigkeit, die richtige Fraktion bei kleinen Druckschwankungen aufzufangen.

Der Kolben wurde etwa zu 2/3 von dem Rohmaterial gefüllt, und da bei den ersten Versuchen gefunden wurde, dass die Destillation durch Stossen der Flüssigkeit eine unregelmässige war, wurden auch einige kleine ausgeglühte Sandsteine hineingebracht. Es entsteht so beim Erhitzen ein ganz gleichförmiges ruhiges Sieden, und die Destillation kann ohne Gefahr, dass die Gefässe zerspringen, vorgenommen werden.

Die Fraktion, die bei einem Drucke von 60^{mm} bei 240 bis 250° überging, erwies sich als diejenige, die am reichsten an Fluoranthen war und diente als Ausgangsmaterial für die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs.

Es ist nicht möglich, wenn man mit kleinen Quantitäten arbeitet, die Kohlenwasserstoffe durch Destillation im Vacuum ganz von einander zu trennen, da etwas Pyren noch immer hartnäckig an dem übergegangenen Fluoranthen haftet. Man bekömmt aber immerhin ein weit reineres und ergiebigeres Material, aus dem es mir gelang, in wenigen Tagen vermittelst Ueberführung in die Pikrinsäureverbindung u. s. w.

das Fluoranthen rein zu erhalten, während nach der früheren Methode dies gewöhnlich einen Aufwand von mehreren Wochen Arbeit bedingte.

Ich habe von dem reinen gut krystallisirten Fluoranthen die Dampfdichte bestimmt. Sie wurde nach der neuen Methode von V. Meyer[1] zur Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 440° siedender Körper vorgenommen. Hrn. Prof. Dr. Kundt, der so freundlich war, mir alles zur Ausführung dieser Bestimmung Nothwendige zur Verfügung zu stellen, sage ich meinen besten Dank.

I.

Angewandte Subtanz = S = 0,0856 Grm.
Temp. des Wassers = t = 25°,6.
Barom. (auf 0° red.) = B = 739,5^{mm}.
Tension d. Wasserd. bei der Temp. t° = w = 24,9^{mm}.
Das gemess. Luftvol. = V = 11,6 C. cm.

$$D = \frac{0{,}0856\ (1 + 0{,}003665 \cdot 25{,}6)\ 587780.}{(739{,}5 - 24{,}9)\ 11{,}6.}$$

$$D = 6{,}639.$$

II.

Angewandte Substanz = S = 0,0610 Grm.
Temp. des Wassers = t = 21°
Barom. (auf 0° red. = B = 750,2^{mm}.
Tension d. Wasserd. bei der Temp. t° = w = 18,5^{mm}.
Wassersäule in M. m. Hg = 22,2^{mm}.
Das gemess. Luftvol. = V = 8,2 C. cm.

$$D = \frac{0{,}0610\ (1 + 0{,}003665 \cdot 21)\ 587780}{(750{,}2 - 18{,}5 - 22{,}2)\ 8{,}2.}$$

$$D = 6{,}637.$$

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Dampfdichte	6,574	6,639	6,637

[1] Ber. d. deutsch. Ch. Ges., XI, S. 2253.

Darstellung der Diphenylenketoncarbonsäure.

Handelt es sich nur um die Darstellung dieser Säure und nicht des Kohlenwasserstoffs, des Fluoranthens, so braucht man letzteren gar nicht aus dem Gemenge zu isoliren. Es war schon bei den ersten Versuchen auffällig, dass wenn ein noch ziemlich unreiner Kohlenwasserstoff der Oxydation unterworfen wurde, es doch möglich war diese Säure von allen anderen Produkten bequem zu trennen.

Spätere Versuche mit nur ein Mal umkrystallisirtem Rohmaterial ergaben dasselbe Resultat; schliesslich stellte sich heraus, dass selbst dies nicht nöthig war, und dass man durch direkte Oxydation der Presskuchen zu der Diphenylenketoncarbonsäure gelangen könnte.

Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Arbeiten von 15 bis 18 % des angewandten Materials.

In einem geräumigen Kolben werden 100 gr. der Presskuchen mit 600 gr. saurem chromsaurem Kalium und 1000 gr. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser, zusammengebracht[1].

Das Gemisch wird auf einem Sandbade im ruhigen Sieden erhalten, bis das Oxydationsgemisch erschöpft ist. Die Temperatur darf nie zu hoch werden, sonst kann leicht ein plötzliches Ueberschäumen stattfinden; überdies ist die Ausbeute um so besser, je gleichförmiger die Operation vor sich geht.

Die Oxydationsprodukte, welche als zusammengeballte braune Massen in der grünen Flüssigkeit schwimmen,

[1] Die Schwefelsäure muss mindestens mit dieser Quantität Wasser verdünnt sein, da die Reaction sonst eine sehr heftige wird. Dies ist immer um so mehr der Fall, je unreiner der Kohlenwasserstoff ist, den man oxydirt.

werden nach Abgiessen der Chromlösung in einer Reibschale ganz fein zerrieben, auf ein Filtrum gebracht und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen[1].

Um diese Masse nun von Chinonen, unveränderten Kohlenwasserstoffen u. s. w. zu trennen, wird sie zuerst mit kohlensaurem Natrium behandelt, und die abfiltrirte dunkelbraune Lösung mit Salzsäure versetzt[2].

Die Säure, die ausfällt, hat eine chocoladebraune Farbe. Sie wird auf ein Filtrum gesammelt, nochmals mit heissem Wasser gut ausgewaschen und alsdann mit kohlensaurem Baryum und Thierkohle längere Zeit gekocht.

Aus der abfiltrirten Lösung lässt man das Baryumsalz der Diphenylenketoncarbonsäure nicht auskrystallisiren, sondern fällt die Säure direkt aus und krystallisirt sie aus Alkohol einmal um. Sie ist dann fast vollständig rein, schmilzt gewöhnlich nur 1 oder 2 Grad über 192° und ist für die meisten Zwecke in diesem Zustand sofort verwendbar.

Um eine ganz reine Säure zu haben, wird sie wieder in das Baryumsalz übergeführt und, nach der Abscheidung mit Salzsäure, aus dem schön krystallisirenden Salz abermals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das kräftige Oxydationsgemisch, welches bei dieser Darstellungsmethode angewandt wird, verbrennt viele der in dem Kohlenwasserstoff-Gemenge enthaltenen

[1] Die Diphenylenketoncarbonsäure ist sehr schwer in heissem Wasser löslich, die Oxydationsprodukte des Pyrens etc. in nicht unbeträchtlichen Mengen. Wenigstens scheidet sich aus den Waschwässern immer eine Quantität eines gelben Körpers ab, welcher, wie es scheint, derselbe ist, den Hintz (Strassburg 78, Inauguraldissertation) beschreibt.

[2] Der Rückstand kann mit Vortheil bei der nächsten Oxydation mit verwendet werden, da ziemlich viel Kohlenwasserstoff unangegriffen bleibt.

Substanzen, und die Produkte, die sie liefern, zu Kohlensäure und Wasser, aber nicht die Diphenylenketoncarbonsäuse, denn diese ist, wie ein späterer Versuch beweist, ungemein schwer angreifbar.

Alle anderen Produkte der Oxydation scheinen Chinone oder gegen kohlensaure Alkalien indifferente Körper zu sein.

Fittig und Ostermayer[1] haben in ihrer Arbeit über das Phenanthren auf ganz ähnliche Weise aus dem unreinen Kohlenwasserstoff die Diphensäure isolirt und von dem gleichzeitig gebildeten Anthrachinon leicht trennen können.

Fluoranthenchinon,
$C^{15} H^8 O^2$.

Bei der Oxydation des Fluoranthens entsteht neben der Säure eine kleine Menge eines Chinons.

Dieser Körper ist schon ziemlich eingehend von Fittig und Gebhard und von Guido Goldschmidt studirt, jedoch immer nur in sehr kleinen Quantitäten erhalten worden.

Bei den Versuchen, die ich machte, ihn in etwas grösserer Menge aus dem Oxydationsprodukt darzustellen, stellte sich heraus, dass bei Gegenwart von noch unverändertem Kohlenwasserstoff das Chinon eine Verbindung mit diesem eingeht. Dieselbe krystallisirt in langen, flachen, rubinrothen Nadeln aus dem Alkohol, mit welchem man den Rückstand nach der Behandlung des Oxydationsproduktes mit kohlensaurem Natrium ausgezogen hat, da in diesem noch

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 166, S. 361.

ein Ueberschuss von Kohlenwasserstoff vorhanden ist. Versucht man die erhaltenen Krystalle aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, so zerfallen sie in Chinon und Fluoranthen.

Die Verbindung schmilzt ganz constant bei 102° und kann leicht wieder erhalten werden, wenn man reines Fluoranthenchinon mit einem Ueberschuss von Fluoranthen zusammenbringt und auskrystallisiren lässt.

Es ist jedoch schwierig, die Verbindung von Spuren mechanisch anhaftenden Fluoranthens zu trennen, da die Lösungsmittel für das Letztere auch das in der Molekularverbindung enthaltene Fluoranthen aufnehmen.

Uebergiesst man die Verbindung mit Ligroïn und lässt sie ein paar Stunden ohne zu erwärmen stehen, so ist selbst mit einer starken Loupe kein anhaftender Kohlenwasserstoff zu erkennen.

Eine mit Kupferoxyd ausgeführte Analyse der so erhaltenen Verbindung ergab Zahlen, welche am besten auf die Formel

$$C^{15}H^{8}O^{2} + 2\,C^{15}H^{10}$$

passen.

0,1370 Grm. Substanz gaben 0,4535 CO^2 = 0,123682 C, und 0,0590 H^2O = 0,006556 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{45}	540	90,00	90,27
H^{28}	28	4,67	4,78
O^2	32	5,33	—
	600	100,00	

Da es nicht wahrscheinlich erschien, dass die Verbindung so constituirt sei, führte ich eine Analyse aus, indem ich dieselbe mit saurem schwefligsaurem Natrium behandelte und die Lösung des Chinons von dem ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff abfiltrirte und letzteres wog:

0,5743 Grm. der getrockneten Verbindung gaben mit saurem schwefligsaurem Natrium zersetzt 0,3597 Fluoranthen.

	Berechnet.		Gefunden.
$2\,C^{15}H^{10}$	380	63,33	62,63
$C^{15}H^{8}O^{2}$	220	36,67	—
	600	100,00	

Beide Analysen stimmen desshalb ziemlich genau für die Formel $2\,C^{15}H^{10} + C^{15}H^{8}O^{2}$, aber da die Verbindung so sehr unbeständig ist, ist es nicht möglich, dies mit absoluter Gewissheit zu bestimmen.

Aus diesem Grunde bot auch die weitere Untersuchung kein besonderes Interesse.

Es war hiermit jedoch das merkwürdige Verhalten des Chinons aufgeklärt, denn es war früher nicht verständlich, warum die schönen langen Nadeln, welche man beim Ausziehen des Oxydationsrückstandes mit heissem Alkohol erhält, beim Umkrystallisiren vollständig verändert wurden. Der Grund liegt einfach darin, dass die entstandene Doppelverbindung beim Umkrystallisiren in Chinon und Kohlenwasserstoff zerfällt.

Hierdurch ist auch die scheinbare schlechte Ausbeute an Chinon bedingt, denn die Verbindung, die zuerst erhalten wird, besteht nach diesen Analysen

ungefähr aus ein Drittel Chinon und zwei Drittel Kohlenwasserstoff.

Das aus der Verbindung gewonnene Chinon krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln, schmilzt bei 188° und besitzt alle die Eigenschaften des von Fittig und Gebhard beschriebenen Körpers.

0,1761 Grm. des bei 100° getrockneten Chinons gaben 0,5275 CO^2 = 0,14386 C, und 0,0597 H^2O = 0,00663 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{15}	180	81,82	81,69
H^8	8	3,64	3,77
O^2	32	14,54	—
	220	100,00	

Verhalten des Fluoranthenchinons bei der Oxydation.

Da das Chinon und die Diphenylenketoncarbonsäure gleichzeitig bei der Oxydation des Fluoranthens entstehen, war die Möglichkeit vorhanden, dass die Säure das Endprodukt der Reaktion sei, und das Chinon ein Zwischenprodukt, welches bei weiterer Oxydation in diese übergeführt wurde.

Um dies zu prüfen, wurden 1 Theil Chinon mit 5 Theilen saurem chromsaurem Kalium und 7 1/2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt waren, am Rückflusskühler erhitzt. Das Chinon löste sich sofort im Oxydationsgemisch auf, und es entstand eine ruhige Entwickelung von Kohlensäure, welche durch Einleiten in Kalkwasser erkannt wurde.

Das mit Wasser verdünnte Oxydationsgemisch hinterliess beim Filtriren gar keinen festen Rückstand, noch liess sich mit Aether irgend eine Spur eines organischen Körpers ausziehen.

Durch das Chromsäuregemisch wird das Fluoranthenchinon also gänzlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Verhalten der Diphenylenketoncarbonsäure bei der Oxydation.

1 Grm. Diphenylenketoncarbonsäure wurde zuerst mit dem im vorigen Versuch erwähnten Oxydationsgemisch behandelt und mit einem Rückflusskühler in Verbindung gesetzt. Selbst beim Erwärmen und Kochen war nur wenig Einwirkung bemerkbar; und die Vorlage von Barytwasser wurde nur schwach getrübt.

Es wurde alsdann ein zweiter Versuch gemacht. Auf 1 Grm. Säure wurden 10 Theile saures chromsaures Kalium und 15 Theile Schwefelsäure, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser, genommen. Es entstand jetzt beim Erwärmen eine Kohlensäure-Entwickelung, aber selbst nachdem das Oxydationsgemisch über zwei Tage gekocht hatte, war ein grosser Theil der Säure unverändert geblieben.

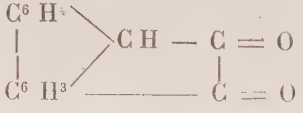
Ein anderes Oxydationsprodukt war nicht vorhanden. Die Säure ist, wie hieraus hervorgeht, sehr beständig, nur bei sehr langer Einwirkung von sehr starken Oxydationsmitteln wird ein Theil zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Diese zwei Versuche beweisen, dass bei der Oxydation des Fluoranthens mit chromsaurem Kalium

und Schwefelsäure zwei verschiedene Oxydationsprozesse gleichzeitig vorgehen. Sie sind unabhängig von einander, und es findet hier desshalb ein wesentlicher Unterschied zwischen der Oxydation des Phenanthrens und Fluoranthens statt, denn bei ersterem ist die Diphensäure, die nur in kleinen Mengen neben dem Phenanthrenchinon entsteht, ein weiteres Oxydationsprodukt des letzteren, was auch bei ihrer Darstellung verwerthet wird[1].

Beim Fluoranthen hingegen werden bei der Bildung des Chinons sehr wahrscheinlich die 2 H der $-\overset{\|}{C}H$ Gruppe durch 2 O ersetzt, und die entstandene $-\overset{|}{C}=O$ Gruppe wird nicht bei weiterer Oxydation in $COOH$ übergeführt, sondern zerfällt mit dem ganzen Molekül in CO^2 und H^2O; bei der Bildung der Diphenylenketoncarbonsäure indessen wird diese $\overset{\|}{C}H$ Gruppe zu $COOH$ oxydirt und das überbleibende $\diagdown\!\!\diagup CH$ in CO verwandelt.

Die Constitutionsformel des Fluoranthenchinons wäre demgemäss :



[1] Fittig u. Ostermayer Ann. d. Chem. Bd. 166, S. 367.

Nitrodiphenylenketoncarbonsäure.

$C^{14} H^7 N O^5$.

Um diese Säure darzustellen, übergoss ich die Diphenylenketoncarbonsäure mit rauchender Salpetersäure. In der Kälte fand nur sehr wenig Einwirkung statt; beim gelinden Erwärmen des Gefässes jedoch löste sich Alles zu einer klaren tiefrothen Flüssigkeit auf. Beim Erkalten schied sich eine Verbindung in langen hellgelb gefärbten Nadeln aus der Salpetersäure aus.

Diese wurde auf einem Platin-Trichterchen gesammelt und mit ein paar Tropfen rauchender Salpetersäure ausgewaschen[1].

Nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln stellte sich heraus, dass man die neue Säure am besten aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Zu ihrer vollständigen Reinigung wurde das Baryumsalz dargestellt, und die durch Zersetzung desselben mit Salzsäure erhaltene gelbe flockige Säure aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche für eine Mononitrodiphenylenketoncarbonsäure passen.

0,1900 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,433 CO^2 = 0,118173 C, und 0,0510 H^2O = 0,05667 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{14}	168	62,45	62,20
H^7	7	2,60	2,98
N	14	5,21	—
O^5	80	29,74	—
	269	100,00	

[1] Später stellte sich heraus, dass man auch die ganze Masse, Krystalle und Mutterlauge, in das fünffache Volumen Wasser giessen und das gut ausgewaschene gelbe Produkt durch Ueberführung in das Baryum-Salz leicht reinigen kann.

Die Nitrodiphenylenketoncarbonsäure ist in Wasser fast ganz unlöslich, sowohl in kaltem wie in siedendem, in verdünntem Alkohol sehr schwierig, in absolutem Alkohol bei längerem Kochen vollständig und in Eisessig leicht löslich.

Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr schönen, kleinen, goldgelb gefärbten Nadeln, die, wenn sie getrocknet sind, einen prächtigen Glanz haben.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 245 bis 246°.

Nitrodiphenylenketoncarbonsaures Baryum.

$(C^{14}H^6NO^5)^2Ba + 4H^2O$.

Man bringt die Säure, um dieses Salz darzustellen, mit kohlensaurem Baryum und Wasser zusammen und kocht recht lange, da das Salz, selbst in heissem Wasser, sehr schwer löslich ist. Die siedend heiss abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten das Salz in langen feinen Nadeln ab.

Die Farbe dieser Krystalle ist auch gelb, wie die der Säure, jedoch sind sie viel heller und lange nicht so intensiv gefärbt.

Sie enthalten 4 Moleküle Krystallwasser, welche erst beim Erhitzen auf 160° entweichen, dabei behalten die Krystalle ihre Farbe, werden aber ganz matt.

0,2492 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0231 Wasser und gaben 0,0767 SO^4Ba = 0,0451 Ba.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^{14}H^6NO^5)^2$	536	71,94	—
Ba	137	18,39	18,10
$4H^2O$	72	9,67	9,27
	745	100,00	

Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes ist es sehr geeignet, zur Gewinnung der Säure in reinem Zustand.

Hat man nämlich auf die Diphenylenketoncarbonsäure die rauchende Salpetersäure recht lange in der Wärme einwirken lassen, so scheint sich neben der Mononitro- auch ein wenig Dinitrosäure zu bilden, denn die ersten Baryumbestimmungen, welche ich machte, ergaben Zahlen für Baryum, die etwas zu niedrig waren, was wohl von der Gegenwart einer solchen Säure herrührte. Bei ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz jedoch vollkommen rein erhalten.

Isodiphensäure.

$$C^{12}H^{8} < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

Wie schon früher angeführt, entsteht diese Säure, wenn man die Diphenylenketoncarbonsäure in schmelzendes Kaliumhydroxyd einträgt, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ | \\ C^{6}H^{3} - CO \cdot OH \end{matrix} > CO + 2KOH = \begin{matrix} C^{6}H^{4} - CO \cdot OK \\ | \\ C^{6}H^{4} - CO \cdot OK \end{matrix} + H^{2}O.$$

Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Isodiphensäure sofort rein weiss, körnig krystallinisch ausgefällt wird. Sie braucht nur einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden, um vollkommen rein zu sein. Sie bildet dann sehr hübsch aussehende Gruppen von kleinen farblosen Nadeln, die trotz mehrerer Versuche nicht in grösseren Krystallen erhalten werden konnten[1].

[1] Die Diphensäure aus Phenanthrenchinon ist krystallographisch vollkommen untersucht und da die Stellung der COOH Gruppen in beiden Säuren jetzt bekannt ist, so wäre es von grossem Interesse den Einfluss dieser Verschiedenheit auf die Krystallform studiren zu können.

Die Analyse ergab Zahlen, die genau für eine Diphenyldicarbonsäure passen.

I. 0,2480 Grm. der bei 120° getrockneten Säure, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, gaben 0,6313 CO^2 = 0,17217 C, und 0,0925 H^2O = 0,01028 H.

II. 0,2444 Grm. der bei 120° getrockneten Säure, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, gaben 0,6186 CO^2 = 0,16871 C, und 0,0967 H^2O = 0,01074 H.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C^{14}	168	69,42	69,42	69,03
H^{10}	10	4,13	4,14	4,39
O^4	64	26,45	—	—
	242	100,00		

Die Zersetzungsprodukte der Isodiphensäure sind schon von Herrn Prof. Fittig studirt worden und in der ersten Arbeit beschrieben.

So liefert sie beim Erhitzen mit Kalk, gerade wie die Diphensäure, Diphenylenketon, neben einer sehr kleinen Menge Diphenyl, und etwas des bei allen diesen Reactionen auftretenden rothen Körpers.

Hierdurch war bewiesen, dass die eine Carboxylgruppe in der Orthostellung zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzole steht.

Isodiphensäuremethyläther.

$$C^{12}H^8 \begin{matrix} CO \cdot OCH^3 \\ CO \cdot OCH^3 \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Aethers wird die Isodiphensäure mit ganz reinem Methylalkohol übergossen und

das gleiche Volumen an concentrirter Schwefelsäure unter guter Abkühlung hinzugefügt.

Nach einigem Stehen wird, um die Reaction zu beendigen, kurze Zeit noch im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und die entstandene klare Flüssigkeit in Wasser gegossen. Der Aether scheidet sich dann als eine zähe, fast farblose, dickflüssige Masse ab, die beim Durcharbeiten mit sehr verdünntem kohlensaurem Natrium sich als ein festes Pulver zu Boden setzt.

In verdünntem Alkohol ist der Aether sehr leicht löslich, in kaltem jedoch weniger als in heissem, und kann durch Umkrystallisiren leicht vollkommen rein erhalten werden.

Er bildet dann gut ausgebildete fast farblose Krystalle, welche Herr Prof. Calderon im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Groth die Güte hatte krystallographisch zu untersuchen.

Herr Prof. Calderon theilt mir hierüber Folgendes mit:

«Kleine gelbe Krystalle, dick tafelförmig nach (010) ausgebildet. Krystallsystem: Asymetrisch.

Beobachtete Formen:

$a = \infty \overline{P} \infty = (100)$; $b = \infty P \infty = (010)$
$c = o\ P = (001)$; $m = \frac{7}{9}\ P \infty = (790)$;
$o = P = (\overline{1}11)$

$(100) : (001) = 59°,91'$
$(0\overline{1}0) : (100) = 71°,30'$
$(0\overline{1}0) : (001) = 97°,44'$
$(0\overline{1}0) : (\overline{1}11) = 76°,48'$
$(\overline{1}00) : (\overline{1}11) = 84°,48'$

Aus diesen Messungen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}9368 : 1 : 0{,}5634$$

und die Axenwinkel:

$$\alpha = 111^{\circ},13'$$
$$\beta = 125^{\circ},50'$$
$$\gamma = 63^{\circ},9'$$

Eine Auslöschungsrichtung macht in (010) einen Winkel von circa 10° mit der Kante (010) : (110). Durch eine Platte senkrecht auf (010) eine Axe sichtbar mit sehr starker Dispersion.

Einige Krystalle Zwillinge nach (010). Der Winkel der Auslöschungsrichtungen der beiden Individuen gemessen in eine Platte senkrecht auf (010) ergab approximativ für:

Na circa = 10°
Li » = 8°

Die Elementaranalyse des Aethers ergab die Formel:

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CO \,.\, OCH^3 \\ | \\ C^6H^4 - CO \,.\, OCH^3 \end{array}$$

0,2070 Grm. der getrockneten Verbindung gaben:
0,5374 CO^2 = 0,146564 C, und
0,0976 H^2O = 0,10844 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{16}	192	71,11	70,81
H^{14}	14	5,19	5,24
O^4	64	23,70	—
	270	100,00	

Diese Krystalle sind also der neutrale Metyläther der Isodiphensäure; der Schmelzpunkt liegt bei 69,5°[1].

Verhalten der Isodiphensäure gegen rauchende Salpetersäure.

Es bilden sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Isodiphensäure zwei Nitrosäuren, von denen die eine ungefähr bei 213 bis 214° schmilzt und die andere erst bei 270 bis 275°.

Ich habe mich vergeblich bemüht, diese Säuren durch Umkrystallisiren der Baryumsalze in vollkommenem reinem Zustand zu isoliren.

Alle die Analysen gaben Zahlen, die von denen, welche die Theorie erforderte, mehr oder weniger abwichen.

Die vollständige Trennung dieser Säuren wird wohl erst mit grösseren Quantitäten, als ich anwand, bewerkstelligt werden können.

Ich will nur noch bemerken, dass die Analysen der Salze, der bei 213 bis 214° schmelzenden Säure am besten für eine Dinitrosäure passen, während die der bei 270 bis 275° schmelzenden für Mononitroisodiphensäure ziemlich gut stimmen.

Verhalten der Isodiphensäure gegen Oxydationsmittel.

1 Grm. Isodiphensäure wurde mit 10 Grm. saurem, chromsaurem Kalium, 20 Grm. concentrirter Schwefel-

[1] Ich habe den Methyläther der Isodiphensäure dargestellt, da es nicht möglich war, den Aethyläther im festen Zustand zu erhalten. Der Aethyläther ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche selbst bei einer Kälte von—20° nicht erstarrt.

säure und dem dreifachen Volumen Wasser am Rückflusskühler erwärmt.

Es findet, bevor noch die Flüssigkeit in's Sieden kommt, eine ziemlich starke Entwickelung von Kohlensäure statt, die aber bei fortgesetztem Erwärmen schwächer und schwächer wird und nach einigen Stunden ganz aufhört.

Die Einwirkung ist dann beendigt, denn bei länger fortgesetztem Kochen ändert sich die Farbe des noch viel Chromsäure enthaltenden Gemisches nicht mehr.

Lässt man nun erkalten und filtrirt ab, so bleibt auf dem Filtrum eine rein weisse, in Wasser sehr schwer lösliche Säure zurück, welche von Herrn Prof. Fittig sofort als Isophtalsäure erkannt wurde.

Die so erhaltene Säure schmolz erst über 300°, sublimirte und zeigte sonst alle charakteristischen Eigenschaften der Isophtalsäure.

Bei dem ersten Oxydationsversuch muss sie indessen noch eine Spur der unveränderten Isodiphensäure beigemengt gehabt haben, denn eine Elementaranalyse mit dem zwei Mal umkrystallisirten Produkte, gab Zahlen, die ein wenig höher als die berechneten sind.

0,2048 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben:

0,4377 CO^2 = 0,119373 C, und
0,0711 H^2O = 0,0079 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^8	96	57,83	58,29
H^6	6	3,61	3,85
O^4	64	38,56	
	166	100,00	

Bei einem zweiten Versuche wurde das Oxydationsgemisch ein wenig stärker genommen, und dies Mal erwies sich das Produkt als chemisch reine Isophtalsäure.

Die Reaction verlief quantitativ, denn ich erhielt aus 1 Grm. Isodiphensäure 0,63 Grm. reine, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknete Isophtalsäure.

Nach der Gleichung:

$$C^{14}H^{10}O^4 + 14O = C^8H^6O^4 + 6CO^2 + 2H^2O$$

hätten 0,68 Grm. entstehen müssen.

Die Umwandlung der Isodiphensäure in Isophtalsäure ist also eine quantitiv vollständige.

Mit dem so gewonnenen reinen Material, welches sich aus siedendem Wasser in den für die Isophtalsäure so charakteristischen langen, farblosen, haarfeinen Krystallen abschied, wurde nun zum weiteren Beweiss der Isophtalsäure-Metyläther dargestellt.

Er schmolz ganz übereinstimmend mit früheren Angaben bei 64° und krystallisirte aus verdünntem Alkohol in den zarten Nadeln.

Mit einer zweiten Menge stellte ich das isophtalsaure Baryum dar, welches in Wasser leicht löslich ist, und erhielt beim Eindampfen auf ein kleines Volumen die farblosen glänzenden Prismen dieses Salzes.

I. 0,1313 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 170° bis zum constanten Gewicht erhitzt 0,0197 H^2O.

II. 0,2804 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 170° bis zum constanten Gewicht erhitzt 0,0442 H^2O.

III. 0,2362 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1825 SO^4Ba = 0,107307 Ba.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$(C^8 H^4 O^4)$	164	54,49	—	—	—
Ba	137	45,51	—	—	45,43
	301	100,00			
$3 H^2 O$	54	15,21	15,00	15,76	—
	355				

Schliesslich wurde eine zweite Elementaranalyse ausgeführt, welche Zahlen lieferte, die genau für die Formel:

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

passen.

0,2453 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5191 CO^2 = 0,141573 C, und 0,0834 H^2O = 0,009267 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^8	96	57,83	57,71
H^6	6	3,61	3,78
O^4	64	38,56	—
	166	100,00	

Die theoretischen Betrachtungen und die Schlussfolgerungen, welche aus diesem Versuche hervorgehen, sind am Ende dieser Arbeit zusammengestellt.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Diphenylenketoncarbonsäure.

Die Diphenylenketoncarbonsäure wurde in Wasser suspendirt und mit einem Ueberschuss an Natriumamalgam versetzt.

Es findet eine sofortige Einwirkung statt, was man daran beobachtet, dass sich bei der Entwickelung einer jeden Wasserstoffblase eine weisse Substanz momentan bildet, welche sich jedoch sofort in der alkalischen Flüssigkeit auflöst.

Der Ueberschuss an Alkali wurde von Zeit zu Zeit mit Salzsäure abgestumpft, und die Einwirkung ein paar Tage lang auf dem Wasserbade vor sich gehen gelassen.

Die Flüssigkeit wurde alsdann mit Salzsäure beinahe neutral gemacht und vom metallischen Quecksilber abfiltrirt.

Es wurde so eine schwach braun gefärbte Lösung erhalten, aus der sich beim Versetzen mit Salzsäure eine fast ganz weisse Verbindung abschied.

Der neue Körper war eine Säure, denn er löste sich leicht in Kohlensäurealkalien und wurde durch Säuren wieder abgeschieden.

Um ganz sicher zu sein, dass das Produkt einheitlich sei, wurde das Baryumsalz durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt.

Es war sofort auffällig, dass die Säure sich nur äusserst schwierig änderte, und dass man sehr lange kochen musste, ehe Alles in's Baryumsalz verwandelt war.

Beim Abfiltriren der siedend heissen, sehr verdünnten Lösung schied sich in der Flüssigkeit ein Salz in kleinen, dünnen, farblosen Blättchen mit wunderschöner Interferenzerscheinung ab. Die Krystallisation geht weiter bis die Flüssigkeit erkaltet ist, und besteht alsdann aus fast der ganzen Quantität des gebildeten Salzes, denn beim Eindampfen der Mutter-

lauge erhielt ich nur eine unbedeutende Menge derselben Blättchen.

Die Säure in diesem Salz war also das einzige Endprodukt, welches sich bei der beschriebenen Reaction gebildet hatte.

Sie wurde mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

In verdünntem Alkohol ist die Säure ziemlich leicht löslich, in kaltem weniger als in heissem; sie krystallisirt hieraus in ganz farblosen kleinen Krystallgruppen von undeutlicher Ausbildung.

Es ist mir nicht gelungen, trotz des sehr grossen Krystallisationsvermögens der Salze, grössere Krystalle dieser Säure zu erhalten.

Die Analyse ergab für die neue Säure die Zusammensetzung einer Fluorencarbonsäure:

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 \end{matrix} > \begin{matrix} CH^2 \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

I. 0,2805 Grm. der bei 100° getrockneten Säure, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, gaben 0,8207 CO^2 = 0,22383 C und 0,1204 H^2O = 0,01338 H.

II. 0,2028 Grm. der bei 100° getrockneten Säure, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, gaben 0,5966 CO^2 = 0,162709 C und 0,0923 H^2O = 0,10256 H.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C^{14}	168	80,00	79,79	80,23
H^{10}	10	4,76	4,77	5,05
O^2	32	15,24		
	210	100,00		

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 245 bis 246°. Im Schmelzpunktsröhrchen erstarrt beim Erkalten die ganze flüssige Masse zu kleinen Nadeln.

Die Säure sublimirt sehr schön und kann auf diese Weise ebenfalls von Verunreinigungen befreit werden.

Sie ist selbst in siedendem Wasser und bei andauerndem Kochen nur spurenweis löslich, sie ist sogar schwerer löslich als die Diphenylenketoncarbonsäure, die man in kleinen Mengen bei fortgesetztem Kochen doch in Lösung bringt.

Da der Name «Fluorencarbonsäure» schon von Paul Friedländer[1] für die Säure, die er aus Diphenylenglycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten hat

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH \cdot CO{-}OH$$

gebraucht worden ist, so wird es, wie mir Herr Prof. Fittig vorschlug, am passendsten sein, diese neue Säure als die Fluorensäure zu bezeichnen.

Sie ist aus der Diphenylenketoncarbonsäure nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 - CO \cdot OH \end{matrix} > CO + 4H = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 - CO \cdot OH \end{matrix} > CH^2 + H^2O$$

entstanden.

Sie ist eine sehr wohl charakterisirte, starke einbasische Säure, welche äusserst beständige Salze liefert.

Die theoretischen Betrachtungen über die Verwandlung der $\diagdown CO$ Gruppe in $\diagdown CH^2$ sind am Schluss der Arbeit zusammengestellt.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. X. S. 537.

Fluorensaures Baryum.

$(C^{14}H^9O^2)^2Ba + 3H^2O$

Das Salz wird erhalten durch längeres Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum.

Es ist äusserst schwer löslich in Wasser, in siedend heissem jedoch beträchtlich mehr als in kaltem, und krystallisirt aus diesem Grunde schon aus der sehr verdünnten Lösung in den schon beschriebenen hübschen weissen Blättchen. Diese sind um so grösser, je langsamer die Ausscheidung stattfindet, aber die Krystalle werden dadurch nicht compakter.

An der Luft getrocknet, hat das Salz das Aussehen von kleinen silberglänzenden Fischschuppen. Es enthält 3 Moleküle Krystallwasser.

I. 04426 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0388 H^2O und gaben 0,1675 SO^4Ba = 0,09849 Ba.

II. 0,6632 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0574 H^2O und gaben 0,2522 SO^4Ba = 0,14830 Ba.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
$(C^{14}H^9O^2)^2$	418	68,64	—	—
Ba	137	22,49	22,25	22,36
$3H^2O$	54	8,87	8,77	8,66
	609	100,00		

Dieses Baryum-Salz ist vortrefflich geeignet zur Befreiung der Säure von allen fremden Beimengungen.

Selbst wenn man eine nicht ganz reine Diphenylenketoncarbonsäure mit Natriumamalgam behandelt

hat, so kann man aus dem mit Salzsäure ausgefällten ganz rohen Produkt mittelst längeren Kochens mit Wasser und kohlensaurem Baryum, dem man zweckmässig etwas Thierkohle hinzufügt, das Salz in den sehr charakteristischen Blättchen erhalten, welche auch dann eine weisse reine Säure liefern[1].

Fluorensaures Calcium.

$(C^{14} H^9 O^2)^2 Ca + 2\ 1/2\ H^2 O$

Das Salz wurde wie das Baryum-Salz dargestellt, durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Calcium.

Es ist ebenfalls schwer löslich in Wasser (aber lange nicht so schwer wie das Baryum-Salz), in heissem leichter als in kaltem, und scheidet sich aus der verdünnten Lösung in zarten weissen Nadeln ab.

Diese enthalten lufttrocken 2 1/2 Moleküle Krystallwasser.

0,4918 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0437 $H^2 O$, und gaben 0,1326 $SO^4 Ca$ = 0,0390 Ca.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^{14} H^9 O^2)^2$	418	83,10	—
Ca	40	7,95	7,93
$2\ 1/2\ H^2 O$	45	8,95	8,88
	503	100,00	

[1] Bei der Abscheidung der Säure aus dem Salz empfiehlt es sich das Barium mit schwefelsaurem Ammonium auszufällen und aus der, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten Lösung des Ammoniumsalzes der Fluorensäure diese mit Salzsäure abzuscheiden. Das Salz ist so beständig, dass selbst beim längeren Kochen mit Salzsäure nicht alles Baryum in $BaCl^2$ verwandelt wird.

Fluorensäure-Aethyläther.

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 \end{matrix} > CH^2$$
$$— CO . OC^2H^5$$

Diese Verbindung wurde erhalten durch Sättigen der Lösung der Fluorensäure in absolutem Alkohol bei 0° mit Salzsäuregas; darauf wurde kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, der Alkohol durch Destillation theilweise entfernt, und der Rückstand mit Wasser und kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt.

Im ersten Augenblick schied sich ein schwach gefärbtes Oel ab, welches aber beim Durcharbeiten sehr bald fest wurde.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war der Aether vollständig rein.

Er löste sich in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwerer, zeigte aber eine Neigung, sich aus diesem Lösungsmittel wieder als ein Oel abzuscheiden.

Um dies zu vermeiden, brachte ich in die nicht zu concentrirte Lösung in Alkohol eine Spur der festen krystallisirten Verbindung.

Es schieden sich alsdann beim ruhigen Stehen lange, glänzende, farblose Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 53,5° liegt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 \end{matrix} H^2C >$$
$$— CO . OC^2H^5$$

gut passen.

0,2316 Grm. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Aethers lieferten mit Kupferoxyd verbrannt

$$0{,}6858\ C\,O^2 = 0{,}187036\ C, \text{ und}$$
$$0{,}1246\ H^2\,O = 0{,}013844\ H.$$

	Berechnet.		Gefunden.
C^{16}	192	80,67	80,75
H^{14}	14	5,88	5,98
O^2	32	13,45	—
	238	100,00	

Verhalten der Fluorensäure gegen oxydirende Substanzen.

a) Gegen saures chromsaures Kalium und Schwefelsäure.

Die Fluorensäure (1 Theil) wurde mit einem Gemisch von 5 Theilen saurem chromsauren Kalium, 7 1/2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärts gerichteten Kühler gelinde erwärmt.

Eine Reaction tritt sehr bald ein, und es enwickelt sich Kohlensäure in reichlichen Mengen, was durch Einleiten in Barytwasser constatirt wurde.

Nachdem die Oxydation einige Zeit vor sich gegangen war, wurde die Operation unterbrochen; in der grünen Flüssigkeit war ein weisser flockiger Kör-

[1] Bei einem Versuche, den Aether durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol und Behandeln mit conc. Schwefelsäure zu erhalten, wurde keine Spur dieser Verbindung gebildet. Es gelang mir nur eine kleine Menge eines ganz constant bei 142° schmelzenden Körpers zu isoliren, dessen Quantität jedoch zu klein war um ihn einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen.

per, der sich beim Verdünnen des Gemisches mit Wasser bald zu Boden setzte.

Derselbe wurde abfiltrirt und erwies sich als ganz reine, unveränderte Fluorensäure, welche durch den Schmelzpunkt von 245 bis 246° und alle anderen Eigenschaften leicht als solche zu erkennen war.

Die grüne Chromlösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher jedoch beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess.

Von der zur Oxydation angewandten Fluorensäure wurden von der chromsaurem Kalium und Schwefelsäure-Mischung 2/3 zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, während 1/3 der Säure zurückerhalten wurde.

b) Gegen übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung.

Die Resultate des eben beschriebenen Versuchs veranlassten mich, die Einwirkung eines schwächeren Oxydationsmittels auf die Fluorensäure zu prüfen.

Ich hoffte bei Anwendung von übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung möglicherweise zu einer Benzoltricarbonsäure zu gelangen.

1 Grm. Fluorensäure wurde desshalb in kohlensaurem Natrium gelöst, und allmählig in eine wässerige Lösung der zu dieser Ueberführung berechneten nöthigen Menge übermangansauren Kaliums, der etwas Sodalösung hinzugefügt war, eingetragen.

In der Kälte, selbst bei längerem Stehen, fand nur sehr wenig Einwirkung statt.

Als der Kolben jedoch auf das Wasserbad gesetzt wurde, erfolgte, noch ehe das Wasser in's Kochen gerieth, eine reichliche Abscheidung von Manganoxyd, und die überstehende Flüssigkeit wurde klar.

Diese wurde vom Manganoxyd abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt.

Es fiel ein voluminöser röthlicher Niederschlag aus, der sofort als die regenerirte Diphenylenketoncarbonsäure erkannt wurde.

Alle Eigenschaften waren vollkommen identisch: so krystallisirte sie aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen langen, orange-rothen Nadeln, der Schmelzpunkt lag übereinstimmend bei 191 bis 192°, die Schwerlöslichkeit in Wasser, u. s. w., Alles bewies über jeden Zweifel, dass die wohlbekannte Säure vorlag.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung wird also aus der Fluorensäure die Diphenylenketoncarbonsäure zurückgebildet, gerade wie das Fluoren bei der Oxydation mit Chromsäure in Diphenylenketon übergeht:

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3—CO.OH \end{matrix}>CH^2}_{\text{Fluorensäure.}} + 2O = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3—CO.OH \end{matrix}>CO}_{\text{Diphenylenketoncarbonsäure.}} + H^2O$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}>CH^2}_{\text{Fluoren.}} + 2O = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}>CO}_{\text{Diphenylenketon.}} + H^2O$$

Ich erhielt bei diesem Versuch nur eine kleine Menge Diphenylenketoncarbonsäure, etwa 1/5 der angewandten Fluorensäure, während nach der Gleichung ich ungefähr 1 gr. hätte bekommen müssen.

Die Ursache liegt darin, dass aus den oben angeführten Gründen ein grosser Ueberschuss des Oxydationsmittels angewandt wurde.

Man würde zweifellos die theoretische Ausbeute erhalten, wenn man mit der zu dieser Ueberführung berechneten Menge übermangansauren Kaliums sorgfältig operirte.

Verhalten der Fluorensäure beim Erhitzen mit Kalk.

In dem einen Schenkel einer knieförmig gebogenen Röhre wurde ein sehr inniges Gemenge von Fluorensäure mit gebranntem Kalk gebracht, und vor demselben eine weitere Schicht von gebranntem Kalk gelegt.

Beim vorsichtigen Erhitzen erfolgte die Zerlegung der Säure in Fluoren und Kohlensäure mit ausnehmender Leichtigkeit.

Es schied sich keine Spur von Kohle ab, der Rückstand blieb fast vollständig weiss, und es destillirte in den abwärts gebogenen Theil der Röhre ein beinah farbloses Oel, welches sofort erstarrte.

Der merkwürdige tiefrothe Körper, den zuerst Fittig und Ostermayer erhielten beim Erhitzen der aus Phenanthren dargestellten Diphensäure mit Kalk, und der so oft, bei allen tieferen Zersetzungen der Körper dieser beiden Reihen, beobachtet worden ist, trat auch bei dieser Reaction auf.

Um den Kohlenwasserstoff von dem anhaftenden rothen Körper zu trennen, wurde das Produkt in einer Reibschale fein zerrieben und mit Wasserdämpfen destillirt.

Hierbei geht die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs vollkommen weiss über, ohne eine Spur des rothen Körpers.

So gereinigt, krystallisirte das Fluoren in den farblosen Blättern, welche bei 113° schmolzen, sublimirte, löste sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in kaltem und zeigte sonst alle die Eigenschaften des Diphenylenmethans.

Eine Elementaranalyse bestätigte die Identität mit dem Fluoren.

0,2197 Grm. des bis zum constanten Gewicht getrockneten Kohlenwasserstoffs gaben

$$0{,}7546\ CO^2 = 0{,}2058\ C, \text{ und}$$
$$0{,}1210\ H^2O = 0{,}01344\ H.$$

	Berechnet.		Gefunden.
C^{13}	156	93,98	93,68
H^{10}	10	6,02	6,12
	166	100,00	

Aus 0,55 Grm. Fluorensäure erhielt ich 0,27 gr. ganz reines Fluoren.

Die Gleichung

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 - CO.OH \end{matrix}\!\!> CH^2 = CO^2 + \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!> CH^2$$

erfordert 0,43 Grm.

Es geht also genau die Hälfte der Fluorensäure bei der Destillation mit gebranntem Kalk in Fluoren und die andere Hälfte in den rothen Körper über.

Bei der Destillation der Säure für sich geht sie fast ganz unverändert über.

Man kann also nicht, ähnlich wie man bei der Destillation für sich aus der Diphenylenketoncarbonsäure das Diphenylenketon erhält, so aus der Fluorensäure den Kohlenwasserstoff erhalten.

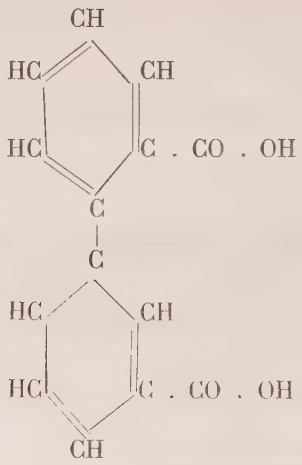
Beim Erhitzen des Baryumsalzes bildet sich ebenfalls Fluoren. Zur Zersetzung ist aber eine sehr hohe Temperatur nöthig, in Folge dessen viel verkohlt wird, und die Ausbeute ist aus diesem Grunde schlecht.

Die oben angeführte Methode mit gebranntem Kalk ist desshalb die bequemste und beste.

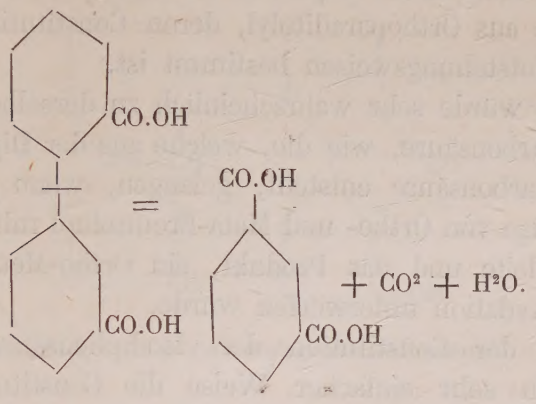
Theoretische Betrachtungen.

Durch das Entstehen einerseits von Diphenylenketon beim Erhitzen der Isodiphensäure mit gebranntem Kalk, durch die Bildung andererseits von Isophtalsäure bei ihrer Oxydation, ist die Constitution der Isodiphensäure mit der grössten Schärfe bewiesen.

Sie ist als ein Diphenyl zu betrachten, in welcher die eine Carboxylgruppe zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzole in der Orthostellung steht, während die andere Carboxylgruppe in den zweiten Benzolrest eingetreten ist und zur Verknüpfungsstelle in der Meta-Stellung sich befindet.



Bei der Bildung der Isophtalsäure wird desshalb der ganze eine Rest, und zwar der, in welcher sich die Carboxylgruppe in der Orthostellung befindet, zur Bildung der Carboxylgruppe verbraucht.



Es können durch den Eintritt zweier Carboxylgruppen in das Diphenyl, der Theorie nach, zwölf solcher isomerer Säuren entstehen, welche sich am besten dadurch ableiten lassen, dass man sich denkt, zwei Wasserstoffatome im Diphenyl seien durch zwei Methylgruppen ersetzt, und diese dann zu Carboxyl oxydirt.

Bei solchen Kohlenwasserstoffen aber, muss man unterscheiden zwischen denen, welche in demselben Kern die zwei Methylgruppen enthalten, die Phenylxylole, und denen, welche je eine Methylgruppe in einer Phenylgruppe enthalten, die Ditolyle.

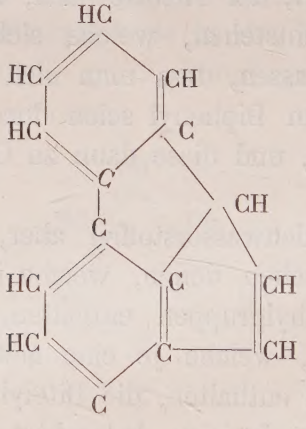
Die Phenylxylole können betrachtet werden als Trisubstitutionsprodukte des Benzols, in dem zwei Wasserstoffatome durch Methyl vertreten sind und eins durch Phenyl. Desshalb kann es auch sechs isomere Phenylxylole geben; bei den Ditolylen hin-

gegen, können ebenfalls sechs Isomere existiren, deren Verschiedenheit durch die verschiedene Stellungen der Methylgruppe zur Verknüpfungsstelle bedingt ist.

Döbner[1] hat so aus Diparaditolyl eine Isomere der Diphensäure durch Oxydation erhalten; Carnelley[2] eine andere aus Orthoparaditolyl, deren Constitution durch ihre Entstehungsweisen bestimmt ist.

Man würde sehr wahrscheinlich zu derselben Diphenyldicarbonsäure, wie die, welche aus der Diphenylenketoncarbonsäure entsteht, gelangen, wenn man ein Gemenge von Ortho- und Meta-Bromtoluol mit Natrium behandelte und das Produkt, ein Ortho-Meta-Ditolyl, der Oxydation unterwerfen würde.

Aus der Constitution der Isodiphensäure ergibt sich in sehr einfacher Weise die Constitution des Fluoranthens:

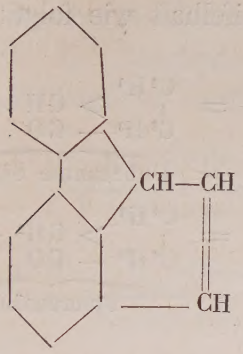


denn die Bildung einer Ortho-Meta-Säure ist nur möglich aus einem solchen Kohlenwasserstoff.

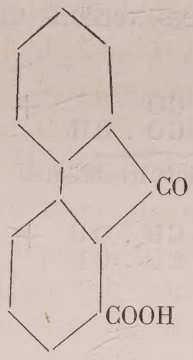
[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. IX. S. 271.

[2] Chem. Soc. J. 1877 [2], 653.

Gleichzeitig ist die Stellung der COOH Gruppe in der Diphenylenketoncarbonsäure bekannt, was aus folgendem Schema ersichtlich wird :



Fluoranthen.



Diphenylenketoncarbonsäure.

Isodiphensäure.

Mit einem Wort, die sämmtlichen Derivate, welche aus dem Fluoranthen durch glatt verlaufende Reactionen entstehen, sind somit ihrer Constitution nach völlig erklärt, und die weiteren Abkömmlinge, welche in der Zukunft noch dargestellt werden können, werden auch zweifellos hiermit in Harmonie stehen.